

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-67643
(P2001-67643A)

(43)公開日 平成13年3月16日(2001.3.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 1 1 B 5/72		G 1 1 B 5/72	4 J 0 4 3
5/702		5/702	5 D 0 0 6
// C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-237284
(22)出願日 平成11年8月24日(1999.8.24)

(71)出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(72)発明者 大矢 修生
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内
(72)発明者 八尾 滋
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内
(72)発明者 浅野 之彦
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気カードおよび磁気カード用ポリイミド多孔フィルム

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、基体より熱分解しやすい結合剤を磁性塗料に用い、多孔質のフィルムをコーティング層とする磁気カードであって、バインダーの揮発物が逸散しやすく、しかも磁気カードの磁気層に膨れが生じない磁気カードおよび磁気カード用多孔質フィルムを提供することである。

【解決手段】 本発明は、基体の少なくとも一部に該基体より低い熱分解温度を有する結合剤を含む磁性層を設け、該磁性層上に微細な連続孔を有し、空孔率30～85%、平均孔径0.01～5μm、最大孔径15μm以下、膜厚5～100μm、透気度30～2000秒/100cc、耐熱温度200℃以上であるポリイミド多孔フィルム層を設けた磁気カード、および磁気カード用多孔質フィルムに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体の少なくとも一部に該基体より低い熱分解温度を有する結合剤を含む磁性層を設け、該磁性層上に、微細な連続孔を有し、空孔率 30～85%、平均孔径 0.01～5 μ m、最大孔径 15 μ m 以下、膜厚 5～100 μ m、透気度 30～2000 秒/100 cc、耐熱温度 200℃ 以上であるポリイミド多孔フィルム層を設けた磁気カード。

【請求項 2】 基体の少なくとも一部に該基体より低い熱分解温度を有する結合剤を含む磁性層を設け、該磁性層上に多孔質フィルムをコーティングした磁気カードに使用される、微細な連続孔を有し、空孔率 30～85%、平均孔径 0.01～5 μ m、最大孔径 15 μ m 以下、膜厚 5～100 μ m、透気度 30～2000 秒/100 cc、耐熱温度 200℃ 以上である磁気カード用ポリイミド多孔フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気カードおよび磁気カード用ポリイミド多孔フィルムに関し、特に、微細な連続孔を有し、空孔率 30～85%、平均孔径 0.01～5 μ m、最大孔径 15 μ m 以下、膜厚 5～100 μ m、透気度 30～2000 秒/100 cc、耐熱温度 200℃ 以上であるポリイミド多孔フィルム層を設けた磁気カードおよび前記フィルムからなる磁気カード用ポリイミド多孔フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】乗車券、テレフォンカードあるいはプリペイドカード等の金券として利用されている磁気カード類は、利用するごとに所定の装置で、磁性層に残金等の所定の情報を書き換えることにより使用されている。

【0003】これらの磁気カードには、変造防止策として、磁性層に保護層を設ける、あるいは、磁性層を多層にする等の工夫が施されている。

【0004】ところが、磁気カードの普及と共に、磁気カードの情報を再生、記録する装置技術も発達し、記録した情報を容易に読み取り、さらには、情報を書き込むことまで可能となった。具体的には、磁気カードの使用ごとに、新しい情報を含む全情報が、旧情報の上に上書きされる形で書き換えられるため、情報を記録、再生する装置があれば、容易に情報の書き換えが行える。このことにより、近年、磁気カードの変造が増加してきた。

【0005】この問題に関して、特開平 10-21526 号公報には、記録した磁気情報を上書きし書き換えるなどの変造防止に優れた磁気カードが開示されている。この磁気カードには、耐熱性の多孔ポリイミドフィルムからなるコーティング層が使われている。

【0006】しかしながら、前記公報には多孔ポリイミドフィルムがピンホールを有しているために、バインダーの揮発物が逸散するの好都合であるとしているが、

ピンホールの孔が大きすぎると、記録した情報の消去が不完全になるし、また、小さすぎると、多孔質の役目を果たさない。つまり、バインダーの揮発物が逸散しなくなる傾向があり、磁気カードの磁気層が膨れるという不都合があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、基体より、熱分解しやすい結合剤を磁性塗料に用い、多孔質のフィルムをコーティング層とする磁気カードであって、バインダーの揮発物が逸散しやすくしかも、磁気カードの磁気層に膨れが生じない磁気カードおよび磁気カード用多孔質フィルムを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体の少なくとも一部に該基体より低い熱分解温度を有する結合剤を含む磁性層を設け、該磁性層上に微細な連続孔を有し、空孔率 30～85%、平均孔径 0.01～5 μ m、最大孔径 15 μ m 以下、膜厚 5～100 μ m、透気度 30～2000 秒/100 cc、耐熱温度 200℃ 以上であるポリイミド多孔フィルム層を設けた磁気カードに関する。

【0009】また、本発明は、基体の少なくとも一部に該基体より低い熱分解温度を有する結合剤を含む磁性層を設け、該磁性層上に多孔質フィルムをコーティングした磁気カードに使用される、微細な連続孔を有し、空孔率 30～85%、平均孔径 0.01～5 μ m、最大孔径 15 μ m 以下、膜厚 5～100 μ m、透気度 30～2000 秒/100 cc、耐熱温度 200℃ 以上である磁気カード用ポリイミド多孔フィルムに関する。

【0010】

【発明実施の形態】本発明におけるポリイミド多孔フィルムは、例えばポリイミド前駆体 0.3～60 重量%と溶媒 99.7～40 重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をフィルム状に流延し、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒に接触させることによってポリイミド前駆体を析出、多孔質化した後、該ポリイミド前駆体多孔質フィルムを熱処理或いは化学処理することによって製造できる。

【0011】前記のポリイミド多孔フィルムの製造法では、溶媒置換速度調整材として、フィルム状に流延したポリイミド前駆体溶液の少なくとも片面に、透気性を有する不織布或は多孔膜を積層することが好ましい。

【0012】前記のポリイミド多孔質フィルムの製造法では、凝固溶媒として、ポリイミド前駆体の非溶媒またはポリイミド前駆体の溶媒 0.1～60 重量%と非溶媒 99.9～40 重量%からなる混合溶媒を用いることが好ましい。

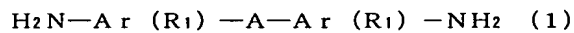
【0013】前記のポリイミド前駆体とは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の好ましくは芳香族化合物に属するモノマーを重合して得られたポリアミック酸或い

はその部分的にイミド化したものであり、熱処理或いは化学処理することで閉環してポリイミド樹脂とすることができる。ポリイミド樹脂とは、後述のイミド化率が約50%以上の耐熱性ポリマーである。

【0014】ポリイミド前駆体の溶媒として用いる有機溶媒は、パラクロロフェノール、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ピリジン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

【0015】テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分は、上記の有機溶媒中に大略等モル溶解、重合して、対数粘度 (30℃、濃度; 0.5g/100mL NMP) が0.3以上、特に0.5~7であるポリイミド前駆体が製造される。また、重合を約80℃以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体が製造される。

【0016】芳香族ジアミンとしては、例えば、一般式 (1) 又は (2)

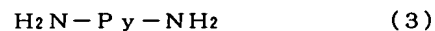


または



(ただし、前記一般式において、R₁またはR₂は、水素、低級アルキル、低級アルコキシなどの置換基であり、Aは、O、S、CO、SO₂、SO、CH₂、C(C₂H₅)₂などの二価の基である) で示される芳香族ジアミン化合物が好ましい。

【0017】具体的な化合物としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (以下、DADEと略記することもある。)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどが挙げられる。前記の芳香族ジアミン成分としては、一般式 (3)



(ただし、Pyは置換あるいは非置換のピリジン残基である。) で示されるジアミノピリジンであってもよく、具体的には、2, 6-ジアミノピリジン、3, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジンなどが挙げられる。また上記芳香族ジアミン類の混合物であっても良い。

【0018】テトラカルボン酸成分としては、ビフェニルテトラカルボン酸成分、例えば、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (以下、s-BPDAと略記することもある)、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (以下、a-BPDAと略記することもある) が好ましいが、2, 3, 3', 4'-又は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは2, 3, 3', 4'-又は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル化誘導体であってもよい。

ビフェニルテトラカルボン酸成分は、上記の各ビフェニルテトラカルボン酸類の混合物であってもよい。

【0019】また、上記のテトラカルボン酸成分は、前述のビフェニルテトラカルボン酸類のほかに、テトラカルボン酸として、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル、ブタンテトラカルボン酸、あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などのテトラカルボン酸類を、全テトラカルボン酸成分に対して10モル%以下、特に5モル%以下の割合で含有してもよい。

【0020】重合されたポリイミド前駆体は、前記有機溶媒に0.3~60重量%、好ましくは1%~30重量%の割合で溶解してポリイミド前駆体溶液に調製される (重合溶液をそのまま用いても良い)。ポリイミド前駆体の割合が0.3重量%より小さいと多孔質膜を作製した際のフィルム強度が低下するので適当でなく、60重量%より大きいと多孔質膜のイオン透過性が低下するため、上記範囲の割合が好適である。また、調製されたポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は10~10000ポイズ、好ましくは40~3000ポイズである。溶液粘度が10ポイズより小さいと多孔質膜を作製した際のフィルム強度が低下するので適当でなく、10000ポイズより大きいとフィルム状に流延することが困難となるので、上記範囲が好適である。

【0021】ポリイミド前駆体溶液は、フィルム状に流延された後、少なくとも片面に溶媒置換速度調整材を配した積層フィルムとされる。ポリイミド前駆体溶液の流延積層フィルムを得る方法としては特に制限はないが、該ポリイミド前駆体溶液を基台となるガラス等の板上或いは可動式のベルト上に流延した後、流延物表面を溶媒置換速度調整材で覆う方法、該ポリイミド前駆体溶液をスプレー法或いはドクターブレード法を用いて溶媒置換速度調整材上に薄くコーティングする方法、該ポリイミド前駆体溶液をTダイから押出して溶媒置換速度調整材間に挟み込み、両面に溶媒置換速度調整材を配した3層積層フィルムを得る方法などの手法を用いることができる。

【0022】溶媒置換速度調整材としては、前記多層フィルムを凝固溶媒と接触させてポリイミド前駆体を析出させる際に、ポリイミド前駆体の溶媒及び凝固溶媒が適切な速度で透過する事が出来る程度の透過性を有するものが好ましい。溶媒置換速度調整材の膜厚は5~500μm、好ましくは10~100μmであり、フィルム断面方向に貫通した0.01~10μm、好ましくは0.03~1μmの孔が十分な密度で分散しているものが好

適である。溶媒置換速度調整材の膜厚が上記範囲より小さいと溶媒置換速度が速すぎる為に析出したポリイミド前駆体表面に緻密層が形成されるだけでなく凝固溶媒と接触させる際にシワが発生する場合があるので適当でなく、上記範囲より大きいと溶媒置換速度が遅くなる為にポリイミド前駆体内部に形成される孔構造が不均一となる。

【0023】溶媒置換速度調整材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロース、テフロンなどを材料とした不織布或いは多孔膜などが用いられ、特にポリオレフィン製の微多孔質膜を用いた際に、製造されたポリイミド多孔質フィルム表面の平滑性に優れるので好適である。

【0024】複層化されたポリイミド前駆体流延物は、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒と接触させることでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行う。ポリイミド前駆体の凝固溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、水等のポリイミド前駆体の非溶媒またはこれら非溶媒 99.9～50 重量%と前記ポリイミド前駆体の溶媒 0.1～50 重量%との混合溶媒を用いることができる。非溶媒及び溶媒の組合せには特に制限はないが、凝固溶媒に非溶媒と溶媒からなる混合溶媒を用いた場合に析出したポリイミド前駆体の多孔質構造が均一となるので好適である。

【0025】多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムは、ついで熱処理或いは化学処理が施される。ポリイミド前駆体フィルムの熱処理は、溶媒置換速度調整材を取除いたポリイミド前駆体多孔質フィルムをビン、チャック或いはピンチロール等を用いて熱収縮が生じないように固定し、大気中にて 280～500℃で 5～60 分間行われる。

【0026】ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、脂肪酸無水物、芳香族酸無水物を脱水剤として用い、トリエチルアミン等の第三級アミンを触媒として行われる。また、特開平 4-339835 号公報のように、イミダール、ベンズイミダゾール、もしくはそれらの置換誘導体を用いても良い。

【0027】このようにして製造されるポリイミド多孔フィルムは、前記製造条件の選択によっても多少異なるが、空孔率 30～85%、好ましくは 40～70%、平均孔径 0.01～5 μm 、好ましくは 0.05～1 μm で最大孔径 15 μm 以下、好ましくは 10 μm 以下である。ポリイミド多孔質フィルムの空孔率が低すぎると磁気カード用コーティング層として使用したときの、機能が十分でなく、また大きすぎると機械的強度が悪くなる。また、平均孔径が大きすぎると、レーザーで消去したはずの情報が不完全に消去できなくなる。また、小さすぎると、多孔質の役目を果たさないことになる。つまり、バインダーの揮発物が逸散しなくなる傾向があり不適当である。また、フィルム全体の膜厚が 5～100 μm

m、透気度 30～2000 秒/100 cc に調製され、ポリイミド多孔質層の耐熱温度は 200℃以上である。前記の範囲外であると、フィルム自体の製造が困難であったり、多孔質の役目を果たさなかったりあるいは磁気カードに記録した情報の消去が不完全になりいずれも適当ではない。

【0028】本発明の磁気カードは、ポリエチレンテレフタレート（以下 PET と略記することもある。）樹脂等からなる基体の主面上に、磁性層を形成し、その上に接着剤等を用いて接着層を形成し多孔性ポリイミドフィルムのコーティング層を形成したものが好ましい。接着層を形成する接着剤としては、ポリシリコンイミドなどが好ましい。

【0029】磁性層は、たとえば磁性粉末バリウムフェライト 40 重量部、結合剤としてポリエチレン 45 重量部をトルエンを溶剤 100 重量部として、混合し、磁性塗料を作製できる。得られた磁性塗料を、PET の基体上に、20 μm の厚さに塗布、その後、乾燥したすることによって、磁気カードを作製することができる。

【0030】そして、加熱により磁性層中の結合剤をレーザーで熱分解し、磁性粒子の N 極～S 極を整列させて、上書きを防止し、変造を困難にすることが可能となる。その際、コーティング層に使用する耐熱性の多孔質ポリイミドの孔径を前記の範囲にすることにより、レーザー処理で、バインダーの揮発物が円滑に逸散することができる。

【0031】

【実施例】次に実施例及び比較例を示し、本発明の磁気カードおよび磁気カード用多孔フィルムについて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】参考例 1

ポリイミド多孔フィルムの作製

テトラカルボン酸成分として s-BPDA を、ジアミン成分として DAD を用い、s-BPDA に対する DAD のモル比が 0.994 で且つ該モノマー成分の合計重量が 20 重量%になるように NMP に溶解し、温度 40℃、6 時間重合を行ってポリイミド前駆体を得た。ポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は 500 ポイズであった。

【0033】得られたポリイミド前駆体溶液を、ガラス板上に厚みが約 150 μm になるように流延し、溶媒置換速度調整材として透気度 550 秒/100 cc のポリオレフィン微多孔膜（宇部興産株式会社製 ユーポ UP2015）でシワの生じないように表面を覆った。該積層物をメタノール中に 5 分間浸漬し、溶媒置換速度調整材を介して溶媒置換を行うことでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行った。

【0034】析出したポリイミド前駆体多孔質フィルムを水中に 15 分間浸漬した後、ガラス板及び溶媒置換速

度調整材から剥離し、ピンテンターに固定した状態で、大気中にて300℃、10分間熱処理を行った。ポリイミド多孔質フィルムのイミド化率は80%であり、フィルム断面方向に連続孔を有していた。

【0035】得られた多孔ポリイミドの評価は下記のように従って行った。

①透気度

JIS P8117に準じて測定した。透気度をガーレー値で表した。

②空孔率

次式に従って求めた。Sは多孔質フィルムの面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dはポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34とした。

$$\text{空孔率 (\%)} = 100 - 100 \times (W/D) / (S \times d)$$

③平均孔径

多孔質フィルム表面の走査型電子顕微鏡写真より、50点以上の開孔部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から次式に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。次式のS_aは孔面積の平均値を意味する。

$$\text{平均孔径} = 2 \times (S_a / \pi)^{1/2}$$

【0036】得られたポリイミド多孔質フィルムの膜厚は、44μm、透気度378秒/100cc、空孔率59%、平均孔径0.75μmであった。

【0037】実施例1

参考例1で得られたポリイミド多孔質フィルムを磁気カードのコーティング層として用いた。磁性層は、たとえば磁性粉末バリウムフェライト40重量部、結合剤としてポリエチレン45重量部をトルエン100重量部と混合し、磁性塗料を作製した。得られた磁性塗料を、PETの基体上に、20μmの厚さに塗布、その後、乾燥した。その上に接着剤〔商品名：ユピタイトUPA-83（THF溶液）、宇部興産株式会社製〕を塗布した参考例1で得られたポリイミド多孔質フィルムを張り合わせてポリイミド多孔フィルムのコーティング層を形成した。

【0038】磁気カード性能試験

磁気ヘッド（発生磁界5kG）を用いて記録を行った。これを磁気カードリーダーを用いて記録した情報を読み取ったところ、全情報を読み取ることができた。

【0039】次に、磁気情報を記録した部分の一部をレーザー照射により加熱し、磁性層の結合剤を熱分解した。磁性粒子が結合剤から分離した状態で、N極～S極が整列していると思われる。磁気カードリーダーを用いて、記録した情報を読み取ったところ、レーザー照射部分の情報は読み取ることができなかった。

【0040】さらに、磁気ヘッドを用いて別の情報の記録を行い、磁気カードリーダーを用いて記録した情報を読み取ったところ、レーザー照射部分の情報は読み取れず、レーザー照射部分には、情報の記録が行われていないことがわかった。

【0041】比較例1

膜厚50μmの孔の空いていないポリイミドフィルム（宇部興産製ユービレックスR）に、レーザーで直径10μmの穴をあけ、空孔率2%の穴あきポリイミドフィルムを作製した。このフィルムを実施例1と同様の工程で磁気カードのコーティング層に適用した。文字情報を記憶させて、レーザーで加熱したところ、情報消去は不完全であった。

【0042】比較例2

ピロメリット酸無水物とDADEとからなるポリアミク酸溶液とポリエステルポリオールとトリレンジ、4-ルイジンイソシアネートからなるポリウレタン溶液からなるポリイミド前駆体を温度200℃で1時間加熱して、ポリ（イミド-ウレタン）（I/U=8:2）を得た。その後、温度350℃に加熱し、ウレタン成分を熱分解して多孔質ポリイミドを得た。この多孔性ポリイミドは平均孔径2.1μm、透気度2100秒/100cc、空孔率24%であった。この多孔フィルムを実施例1と同様の工程でコーティング層に適用して磁気カードを作製した。情報記録を消そうとしてレーザー加熱してみたところ、バインダーの揮発分が逸散せず、磁気カードが少し膨れていた。

【0043】比較例3

ピロメリット酸無水物とDADEとからなるポリアミク酸溶液とポリエステルポリオールとトリレンジ、4-ルイジンイソシアネートからなるポリウレタン溶液からなるポリイミド前駆体を温度200℃で1時間加熱して、ポリ（イミド-ウレタン）（I/U=8:2）を得た。その後、温度350℃に加熱し、ウレタン成分を熱分解して多孔質ポリイミドを得た。この多孔性ポリイミドは平均孔径2.1μm、透気度2100秒/100cc、空孔率24%であった。この多孔フィルムを実施例1と同様の工程でコーティング層に適用して磁気カードを作製した。情報記録を消そうとして、レーザー加熱してみたところ、バインダーの揮発分が逸散せず、磁気カードが少し膨れていた。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、連続孔を有し特定の孔を有する多孔質ポリイミドフィルムをコーティング層に用いることによって、記録した磁気情報を上書きし書き換える等の変造の防止に優れた磁気カードを提供することが可能となった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA02 PC016 RA35 SA06
SB01 TA14 TA22 UA122
UA131 UA132 UA361 UB022
UB121 UB122 UB282 UB302
UB402 VA021 VA022 VA041
VA062 YA06 ZB11
5D006 AA01 AA05 BA11 DA01 FA00